

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212150

(P2002-212150A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 C 211/54		C 0 7 C 211/54	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 2 5	C 0 9 K 11/06	6 2 5 4 H 0 0 6
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-12995 (P2001-12995)

(22) 出願日 平成13年1月22日 (2001.1.22)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 妹尾 章弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 真下 精二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアリールアミン化合物、並びに該トリアリールアミン化合物を用いた重合膜、有機発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 極めて高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に扶持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層は、同一分子内に少なくとも複数個の重合性二重結合を有するトリアリールアミン化合物を含有する重合膜から成る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 同一分子内に少なくとも複数個の重合性二重結合を有することを特徴とするトリアリールアミン化合物。

【請求項 2】 前記重合性二重結合が、炭素-炭素の二重結合からなることを特徴とする請求項 1 に記載のトリアリールアミン化合物。

【請求項 3】 前記炭素-炭素の二重結合が、置換または未置換のビニル基、或いは置換または未置換のアクリル酸エステル基からなることを特徴とする請求項 2 に記載のトリアリールアミン化合物。

【請求項 4】 前記重合性二重結合基を、少なくとも 3 個以上有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のトリアリールアミン化合物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のトリアリールアミン化合物を含有することを特徴とする重合膜。

【請求項 6】 陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に扶持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層は、同一分子内に少なくとも複数個の重合性二重結合を有するトリアリールアミン化合物を含有する重合膜から成ることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 7】 前記重合膜が、正孔注入層、正孔輸送層、または発光層に用いられることを特徴とする請求項 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 8】 前記重合性二重結合が、炭素-炭素の二重結合からなることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 9】 前記炭素-炭素の二重結合が、置換または未置換のビニル基、或いは置換または未置換のアクリル酸エステル基からなることを特徴とする請求項 8 に記載の有機発光素子。

【請求項 10】 前記重合性二重結合基を、少なくとも 3 個以上有することを特徴とする請求項 6～9 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 11】 請求項 6～10 のいずれかに記載の有機発光素子の製造方法であって、前記トリアリールアミン化合物を溶媒に溶解させ塗布法により成膜し、光、熱、または電子線により重合膜を形成することを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 12】 請求項 6～10 のいずれかに記載の有機発光素子の製造方法であって、前記トリアリールアミン化合物を溶媒に溶解させ印刷法により画素を形成し、光、熱、または電子線により重合膜とすることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項 13】 請求項 6～10 のいずれかに記載の有機発光素子の製造方法であって、前記トリアリールアミン化合物を溶媒に溶解させインクジェットプリンティン

グ法により画素を形成し、光、熱、または電子線により重合膜とすることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、トリアリールアミン化合物、並びに該トリアリールアミン化合物を用いた重合膜、有機発光素子及びその製造方法に関し、特に有機化合物からなる薄膜に電界を印加することにより光を放出する素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物を含む薄膜を扶持させて、各電極から電子およびホール（正孔）を注入することにより、蛍光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

【0003】 1987 年コダック社の研究 (Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)) では、陽極に ITO、陰極にマグネシウム銀の合金をそれぞれ用い、電子輸送材料および発光材料としてアルミニウムキノリノール錯体を用いたホール輸送材料にトリフェニルアミン誘導体を用いた機能分離型 2 層構成の素子で、10V 程度の印加電圧において 1000 cd/m^2 程度の発光が報告されている。関連の特許としては、米国特許 4,539,507 号、米国特許 4,720,432、米国特許 4,885,211 号等が挙げられる。

【0004】 また、蛍光性有機化合物の種類を変えることにより、紫外から赤外までの発光が可能であり、最近では様々な化合物の研究が活発に行われている。例えば、米国特許 5,151,629 号、米国特許 5,409,783 号、米国特許 5,382,477 号、特開平 2-247278 号公報、特開平 3-255190 号公報、特開平 5-202356 号公報、特開平 9-202878 号公報、特開平 9-227576 号公報等に記載されている。

【0005】 さらに、上記のような低分子材料を用いた有機発光素子の他にも、共役系高分子を用いた有機発光素子が、ケンブリッジ大学のグループ (Nature, 347, 539 (1990)) により報告されている。この報告ではポリフェニレンビニレン (PPV) を塗工系で成膜することにより、単層で発光を確認している。共役系高分子を用いた有機発光素子の関連特許としては、米国特許 5,247,190 号、米国特許 5,514,878 号、米国特許 5,672,678 号、特開平 4-145192 号公報、特開平 5-247460 号公報等が挙げられる。

【0006】 このように有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性を示唆して

いる。

【0007】しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が必要である。また、長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気気体や湿気などによる劣化等の耐久性の面で未だ多くの問題がある。さらにはフルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合の色純度の良い青、緑、赤の発光が必要となるが、この問題に関してもまだ十分に解決されていない。

【0008】また、重合膜を有機発光素子に利用した例として、第59回応用物理学学会学術講演会予稿集No. 31090(1998)、第46回応用物理学関係連合講演会予稿集No. 31257(1999)等が挙げられるが、これらは蒸着重合系であり重合の制御、生産性などの面では問題が残る。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、極めて高効率で高輝度、高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供することにある。また、発光波長に多様性があり、種々の発光色相を呈するとともに極めて耐久性のある有機発光素子を提供する事にある。さらには製造が容易でかつ安価に作成可能な有機発光素子を提供する事にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明のトリアリーールアミン化合物は、同一分子内に少なくとも複数個の重合性二重結合を有することを特徴とする。

【0012】本発明のトリアリーールアミン化合物において、前記重合性二重結合が、炭素-炭素の二重結合、好ましくは、置換または未置換のビニル基、或いは置換または未置換のアクリル酸エステル基からなること、前記重合性二重結合基を、少なくとも3個以上有することが好ましい。

【0013】また、本発明の重合膜は、前記トリアリーールアミン化合物を含有することを特徴とする。

【0014】また、本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に扶持された一または複数の有機化合物からなる層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層は、同一分子内に少なくとも複数個の重合性二重結合を有するトリアリーールアミン化合物を含有する重合膜から成ることを特徴とする。

【0015】本発明の有機発光素子において、前記重合膜が、正孔注入層、正孔輸送層、または発光層に用いられること、前記重合性二重結合が、炭素-炭素の二重結合、好ましくは、置換または未置換のビニル基、或いは置換または未置換のアクリル酸エステル基からなるこ

と、前記重合性二重結合基を、少なくとも3個以上有することが好ましい。

【0016】更に、本発明の有機発光素子の製造方法の第一は、前記有機発光素子の製造方法であって、前記トリアリーールアミン化合物を溶媒に溶解させ塗布法により成膜し、光、熱、または電子線により重合膜を形成することを特徴とする。

【0017】本発明の有機発光素子の製造方法の第二は、前記有機発光素子の製造方法であって、前記トリアリーールアミン化合物を溶媒に溶解させ印刷法により画素を形成し、光、熱、または電子線により重合膜とすることを特徴とする。

【0018】本発明の有機発光素子の製造方法の第三は、前記有機発光素子の製造方法であって、前記トリアリーールアミン化合物を溶媒に溶解させインクジェットプリンティング法により画素を形成し、光、熱、または電子線により重合膜とすることを特徴とする。

【0019】本発明では、電荷輸送性あるいは発光性を有する有機化合物自体に複数個の重合性二重結合を持たせ、単分子あるいはオリゴマーの状態で成膜し、成膜後重合を促進させて硬化重合膜を形成するため有機化合物同士の凝集、結晶化等は起こらず、極めて安定で耐久性に優れた有機発光素子を提供できる。

【0020】

【発明の実施形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】本発明のトリアリーールアミン化合物は、同一分子内に少なくとも複数個、好ましくは3個以上の重合性二重結合を有する。

【0022】本発明のトリアリーールアミン化合物の骨格をなすトリアリーールアミンの具体的な例としては、トリフェニルアミン、4, 4', 4"-トリス(4-ビフェニル)アミン、4, 4', 4"-トリス(4-ターフェニル)アミン、N, N-ジフェニル-1-ナフチルアミン、N, N-ジ(4-ビフェニル)-1-ナフチルアミン、N, N-ジフェニル-1-ピレニルアミン、N, N-ジ(1-ナフチル)アニリン、N, N-ジ(4-ビフェニル)アニリン、N, N-ジ(2-ピリジル)アニリン等の芳香族炭化水素環、芳香族複素環で置換された3級アミンが挙げられる。これらの芳香族炭化水素環は置換基を有することが可能である。

【0023】また、重合性二重結合の具体的な例としては、ビニル、アリル、イソプロペニル、1, 3-ブタジエニル、アクロイル、メタアクロイル等が挙げられ、これらは置換、未置換のいずれでもよい。これらのうちでも、置換または未置換のビニル基、置換または未置換のアクリル酸エステル基が好ましい。この重合性二重結合は、先に述べた芳香族炭化水素環、芳香族複素環で置換された3級アミンに直接あるいは脂肪族炭化水素、酸素原子等を介して間接的に置換される。

【0024】以上の具体例は、あくまで最も代表的なも

のであり、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0025】次に、本発明の重合膜について説明する。

【0026】本発明の重合膜は、本発明のトリアリールアミン化合物を含有する。具体的には、本発明のトリアリールアミン化合物を重合してなる単独重合膜、ホール輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物等の他の化合物を含有させた本発明のトリアリールアミン化合物を重合してなる複合重合膜が挙げられる。

【0027】次に、本発明の有機発光素子について説明する。

【0028】本発明の有機発光素子において、有機化合物を含む層の少なくとも一層は、同一分子内に少なくとも複数個の重合性二重結合基を有するトリアリールアミン化合物を含有する重合膜から成る。他の有機化合物を含む層は、ゾルゲル法および真空蒸着法や溶液塗布法により陽極及び陰極の間に形成する。その有機層の厚みは $10\mu\text{m}$ より薄く、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化することが好ましい。

【0029】以下に、図面に沿って本発明を更に詳細に説明する。

【0030】図1は本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は基板上に陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子はそれ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を単一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【0031】図2は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図2は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合は発光物質はホール輸送性かあるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の機能を有し

ている材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合発光層3はホール輸送層5あるいは電子輸送層6のいずれかから成る。

【0032】図3は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図3は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これはキャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせる用いられ極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて発光効率の向上を図ることも可能になる。

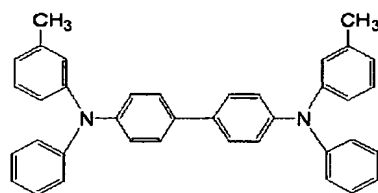
【0033】ただし、図1～3はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干涉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成されるなど多様な層構成をとることができる。

【0034】本発明において、上記トリアリールアミン化合物を含有する重合膜から成る層は、ホール注入輸送層、電子輸送層、発光層いずれにも適用することができるが、必要に応じてこれまで知られているホール輸送性化合物（例えば化1～2に示される化合物等）あるいは発光性化合物（例えば化3に示される化合物等）また電子輸送性化合物（例えば化4～6に示される化合物等）を必要に応じて一緒に使用することもできる。

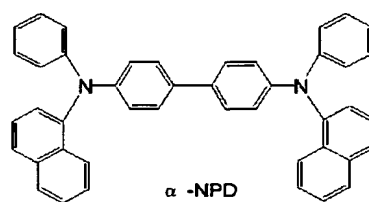
【0035】

【化1】

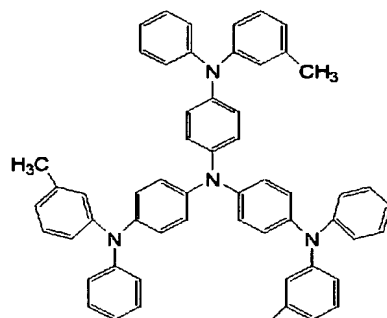
ホール輸送性材料 (低分子系)



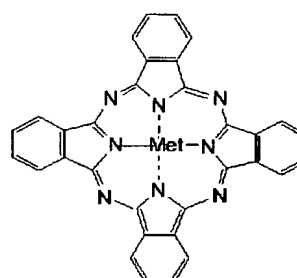
TPD



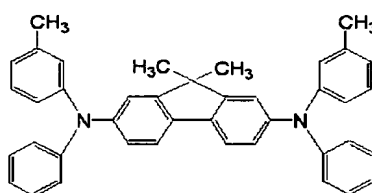
α-NPD



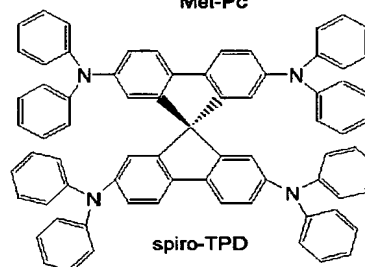
m-MTDATA

Met: Cu, Mg, AlCl, TiO₂, SiCl₂ etc

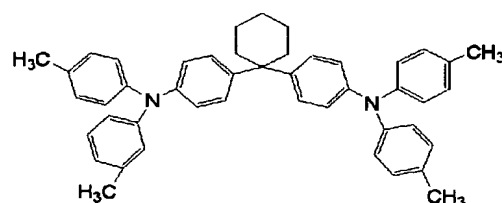
Met-Pc



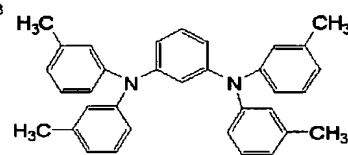
DTDPFL



spiro-TPD



TPAC

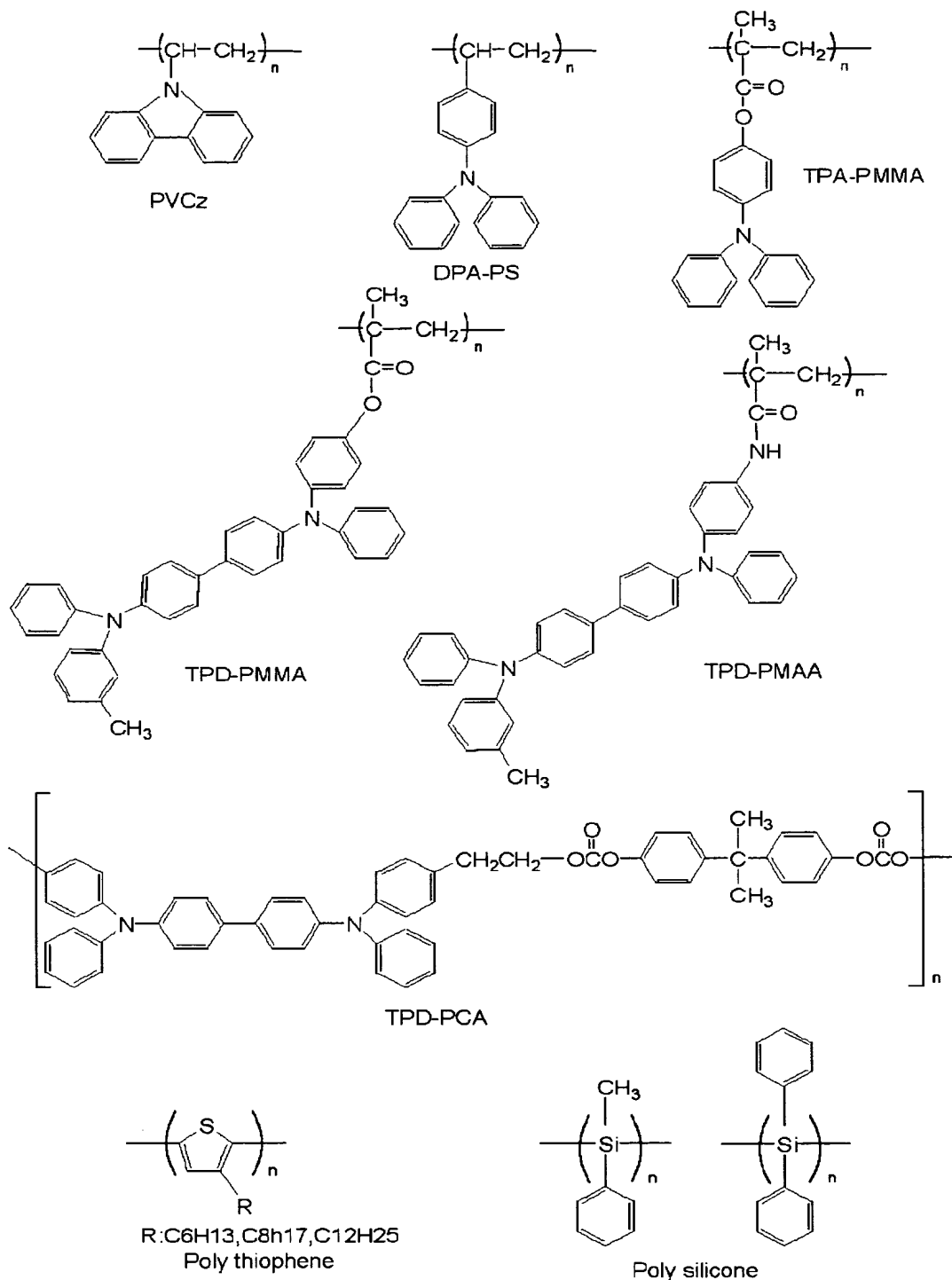


PDA

【0036】

【化2】

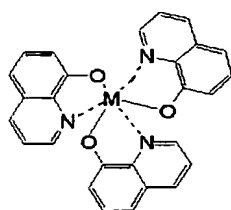
ホール輸送性材料（高分子系）



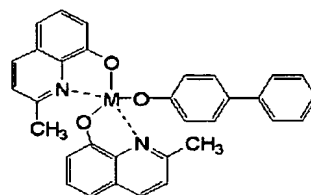
【0037】

【化3】

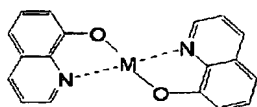
電子輸送性（発光）材料



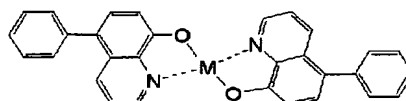
M:Al,Ga



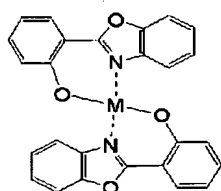
M:Al,Ga



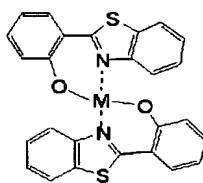
M:Zn,Mg,Be



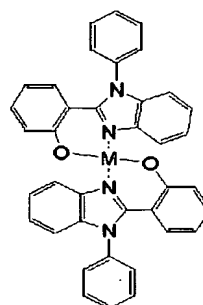
M:Zn,Mg,Be



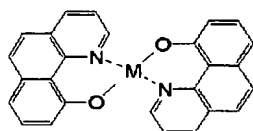
M:Zn,Mg,Be



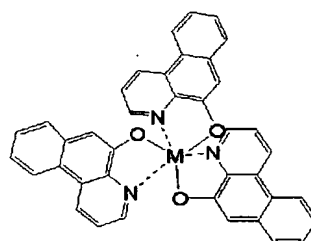
M:Zn,Mg,Be



M:Zn,Mg,Be



M:Zn,Mg,Be

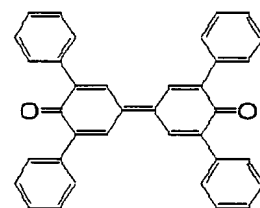
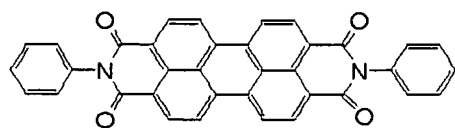
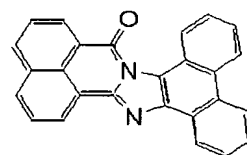
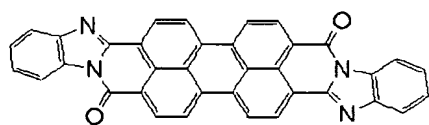
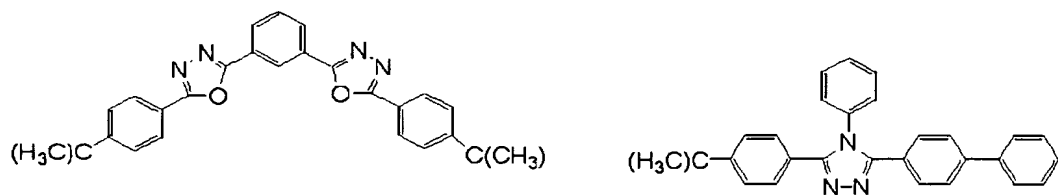
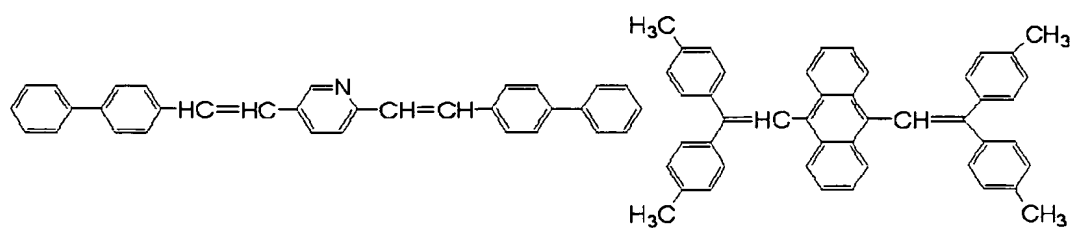
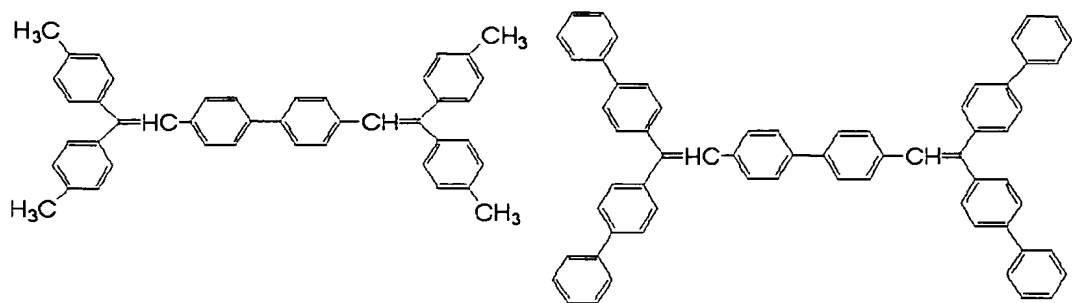


M:Al,Ga

【0038】

【化4】

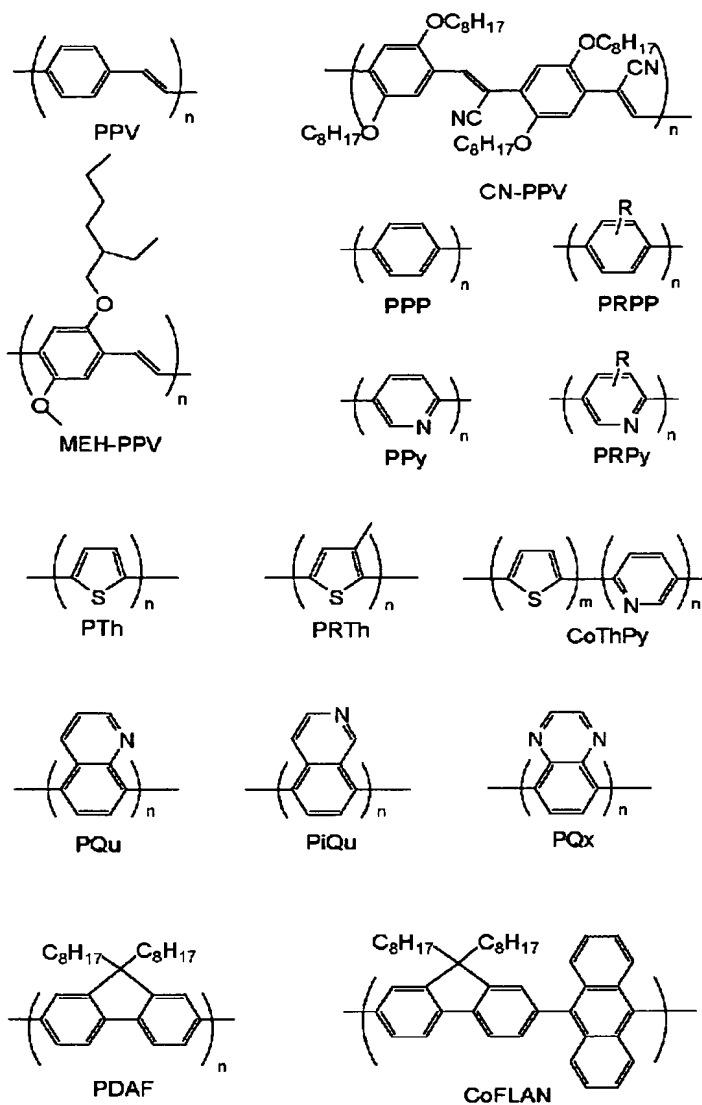
電子輸送性（発光）材料



【0039】

40 【化5】

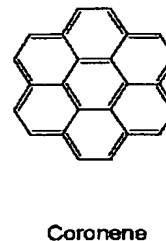
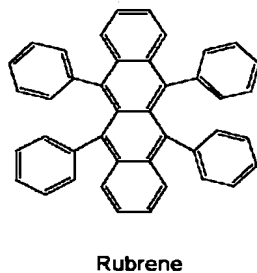
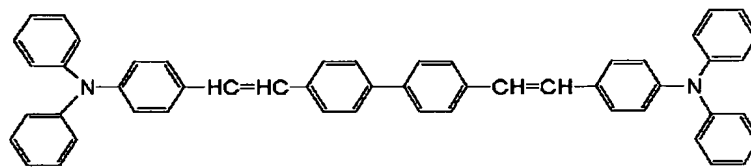
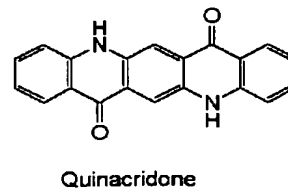
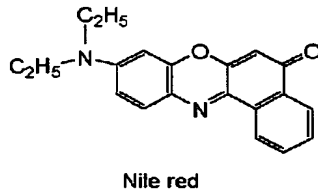
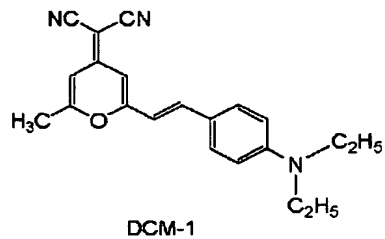
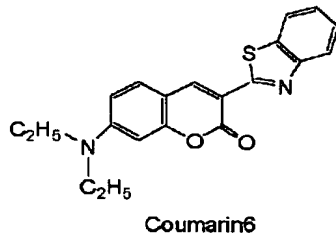
高分子系発光材料



【0040】

【化6】

ドーパント材料



【0041】上記トリアリールアミン化合物を含有する重合膜から成る層の形成方法は、特に限定されないが、本発明のトリアリールアミン化合物を溶媒に溶解させ、塗布法、印刷法、またはインクジェットプリンティング法により、成膜あるいは画素を形成し、光、熱、または電子線により重合させることにより形成できる。

【0042】本発明の有機発光素子において、上記トリアリールアミン化合物を含有する重合膜から成る層以外の有機化合物からなる層は、一般には真空蒸着法あるいは、適当な溶媒に溶解させて塗布法により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【0043】上記結着樹脂としては広範囲な結着性樹脂より選択でき、たとえばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリ

ル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合してもよい。

【0044】陽極材料としては仕事関数ができるべく大きなものがよく、例えば、金、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いてもよく、複数併用することもできる。

【0045】一方、陰極材料としては仕事関数の小さな

ものがよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいは複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム (ITO) 等の金属酸化の利用も可能である。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【0046】本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

【0047】なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリバラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

【0048】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0049】 [実施例1]

<4, 4', 4"-トリビニルトリフェニルアミンの合成>3リットル三ツロフラスコにDMF 600 gを仕込み、氷水浴にて冷却撹拌した。オキシ塩化リン 1256 gを10℃以下に保ちながら滴下し、滴下終了後15分間撹拌を続けた。次に、トリフェニルアミン 50 g

(0.204 mol)をDMF 250 mlに懸濁分散させ、先に調合した撹拌液に注加した。反応温度を徐々に昇温し80℃にて100時間加熱撹拌を続けた。酢酸ナトリウム 4000 gを水 40リットルに溶解させたものを用意し、この中に先の反応液を注加し、結晶を析出させた。結晶を濾過した後トルエンに溶解させ水洗を3回行った。トルエンを減圧濃縮しヘキサンを加えることにより結晶を析出させ濾過、乾燥することにより、4, 4', 4"-トリホルミルトリフェニルアミンの粗結晶 55.2 gを得た。得られた粗結晶をシリカゲルカラムを用いて精製することにより4, 4', 4"-トリホルミルトリフェニルアミン精製品、緑黄色結晶 16.5 gを得た。

【0050】500 ml四ツロフラスコにDMF 200 mlを仕込み、氷水浴にて5℃以下まで冷却した。この液にナトリウムメトキシド 18.4 gを添加し、さらにトリフェニルホスフィンメチルプロマイドを73.0 gを添加し30分間撹拌を続けた。次に4, 4', 4"-トリホルミルトリフェニルアミン 15.0 gをDMF 2

00 mlに溶解させたものを滴下温度を10℃以下に保ちながら1時間かけて滴下した。さらに、30℃にて2時間、60℃にて4時間加熱撹拌を続けた。得られた反応液を水 500 mlで希釈しトルエン抽出、水洗を3回繰り返し、トルエンを減圧濃縮することにより4, 4', 4"-トリビニルトリフェニルアミンの粗結晶 12.5 gを得た。得られた粗結晶をシリカゲルカラムを用いて精製することにより目的物の4, 4', 4"-トリビニルトリフェニルアミン精製品、白色針状結晶 8.9 gを得た。この化合物の赤外吸収スペクトルを図4に示す。

【0051】 [実施例2]

<図2に示す素子の作成>ガラス基板上に酸化錫インジウム (ITO) をスパッタ法にて120 nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板1として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール (IPA) で順次超音波洗浄し、IPAで煮沸洗浄、乾燥をした。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0052】4, 4', 4"-トリビニルトリフェニルアミン 0.10 gをトルエン 5.0 gに溶解させ溶工液を調整した。この溶工液を用いて、透明支持基板上にスピンコート法 (2000 rpm) により成膜し、紫外線を3分間照射した後、窒素雰囲気下、80℃にて10分、120℃にて2時間熱処理を行い55 nmの膜厚のトリフェニルアミン重合膜を作成した。

【0053】さらに、アルミニウムキノリノール (Aq 13) を真空蒸着法にて膜厚 50 nmの電子輸送兼発光層を形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.3 nm/secの条件で成膜した。

【0054】次に、アルミニウムとリチウム (リチウム濃度1原子%) からなる蒸着材料を用いて、先ほどの有機層の上に、真空蒸着法により厚さ 200 nmの金属層膜を形成し、図2に示す構造の素子を作成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は1.0~1.2 nm/secの条件で成膜した。

【0055】この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、7Vの直流電圧を印加すると5.3 mA/cm²の電流密度で電流が流れ、初期輝度 230 cd/m²の緑色発光が観測された。

【0056】 [実施例3]

<図1に示す素子の作成>ガラス基板上に酸化錫インジウム (ITO) をスパッタ法にて120 nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール (IPA) で順次超音波洗浄し、IPAで煮沸洗浄、乾燥をした。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0057】4, 4', 4"-トリビニルトリフェニル

アミン0.10gおよびCN-PPV0.050gをキシレン10mlに溶解させ溶工液を調整した。この溶工液を用いて、透明支持基板上にスピンコート法(2000rpm)により成膜し、窒素雰囲気下、80℃にて1時間、120℃にて2時間熱処理を行い110nmの膜厚のトリフェニルアミン重合体とCN-PPVの複合膜を作成した。

【0058】次に、アルミニウムとリチウム(リチウム濃度1原子%)からなる蒸着材料を用いて、先ほどの有機層の上に、真空蒸着法により厚さ150nmの金属層膜を形成し、図1に示す構造の素子を作成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $1.0 \sim 1.2$ nm/secの条件で成膜した。

【0059】この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、11Vの直流電圧を印加すると 21.8 mA/cm²の電流密度で電流が流れ、初期輝度 170 cd/m²の青色発光が観測された。

【0060】[実施例4]

<図3に示す素子の作成>ガラス基板上に酸化錫インジウム(ITO)をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール(IPA)で順次超音波洗浄し、IPAで煮沸洗浄、乾燥をした。さらに、UV/オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0061】4, 4', 4"-トリビニルトリフェニルアミン0.10gをトルエン5.0gに溶解させ溶工液を調整した。この溶工液を用いて、透明支持基板上にスピンコート法(2000rpm)により成膜し、紫外線を3分間照射した後、窒素雰囲気下、80℃にて10分、120℃にて2時間熱処理を行い55nmの膜厚のトリフェニルアミン重合膜を作成した。この上に、クマリン6(1.0wt%)とアルミニウムキノリノールの共蒸着膜を200nmの膜厚で成膜し、さらにアルミニウムキノリノールを蒸着法により300nmの膜厚で成膜した。

【0062】次に、アルミニウムとリチウム(リチウム濃度1原子%)からなる蒸着材料を用いて、先ほどの有

機層の上に、真空蒸着法により厚さ200nmの金属層膜を形成し、図3に示す構造の素子を作成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は $1.0 \sim 1.2$ nm/secの条件で成膜した。

【0063】この様にして得られた素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極にして、8Vの直流電圧を印加すると 5.1 mA/cm²の電流密度で電流が流れ、初期輝度 370 cd/m²の緑色発光が観測された。

10 【0064】また、この素子を窒素雰囲気下80℃において、電流密度 3.0 mA/cm²に保ち、1000時間電圧を印加したところ、初期輝度 200 cd/m²から1000時間後輝度 175 cd/m²と輝度劣化は非常に少なかった。

【0065】

【発明の効果】本発明のトリアリールアミンの重合膜を用いた有機発光素子は、実施例から示される通り、低い印加電圧で高輝度な発光が得られ、耐久性にも優れている。さらに、素子の作成も真空蒸着あるいはキャスティング法等は勿論、塗布法、印刷法、インクジェットプリンティング法を用いて作成可能であり、比較的安価で大面積の素子を容易に作成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

【図2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

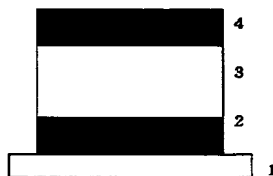
【図3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

30 【図4】4, 4', 4"-トリビニルトリフェニルアミンの赤外吸収スペクトルである。

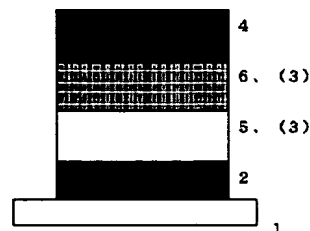
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層

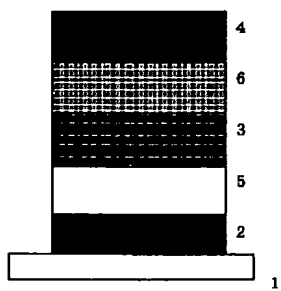
【図1】



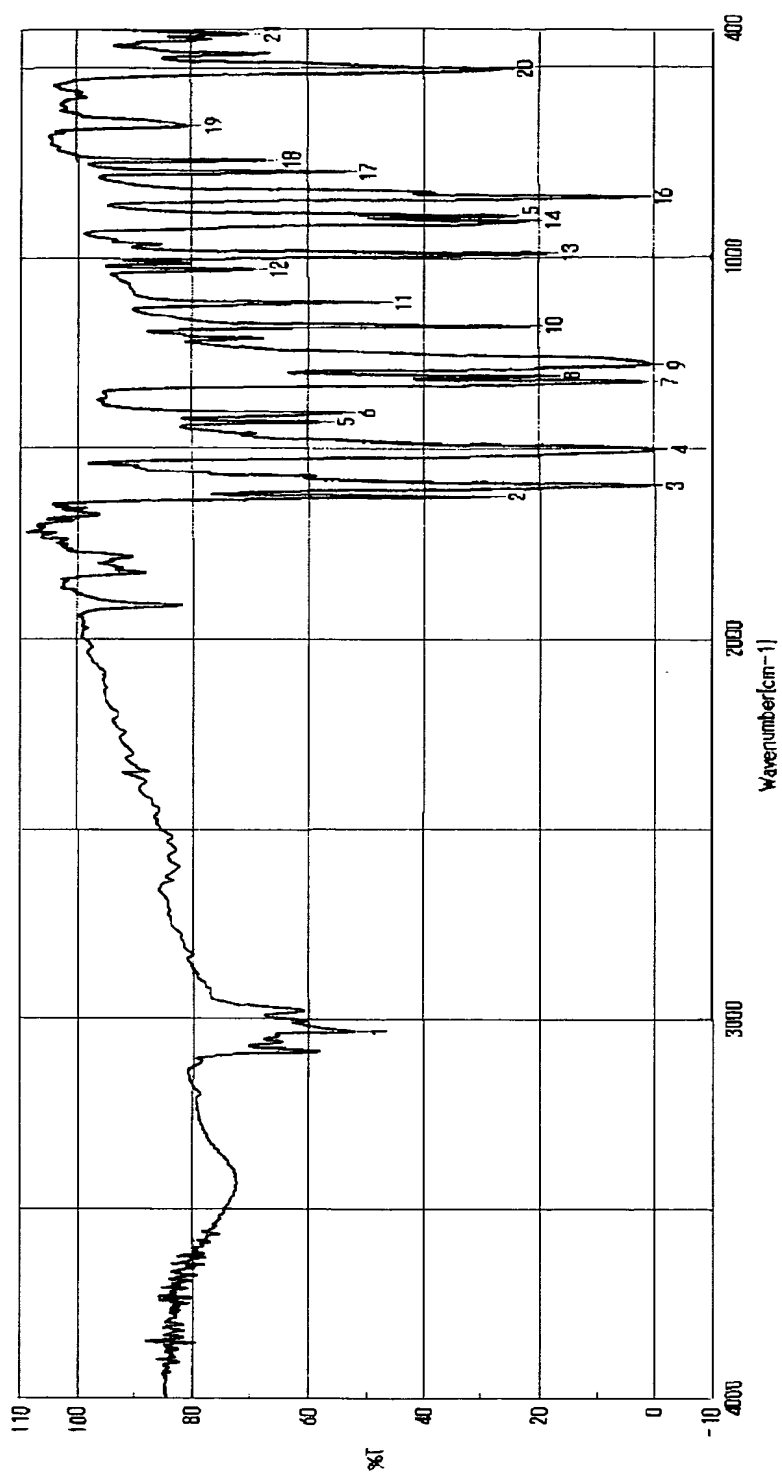
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
H 0 5 B 33/22

F I テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/22 D

(72) 発明者 上野 和則
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内
(72) 発明者 田邊 浩
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 川合 達人
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内
F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 DA02 DA06
EB00 FA01
4H006 AA01 AB46 AB92

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.